

とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、① 2-メチルフェノール、② 2,6-ジメチルフェノール、③ 2,4-ジメチルフェノール、④ 2,4,6-トリメチルフェノール、および⑤トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアンエーテルが熱分解生成物として生成し、かつこれら①-⑤のビーカー面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{[1] + [2] + [3] + [4]}{[5]} \times 100 \leq 40$$

(ここで、R₁・R₂・R₃ および R₄ は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R₁～R₄ の少なくとも 1 つは水素以外であります。) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④、⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビーカー面積を表わす。)

かつ該化粧品材料をクロロホルムによりおひでて 12 時間処することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該化粧品材料とから成る該化粧品材料である、該化粧品材料とから成る該化粧品材料がクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と該化粧品材料とから成る該化粧品材料である。

— 7 —

特性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント基板材料として利しよとした場合、極めて高いハンダ耐熱性が要求されるため、ポリフェニレンエーテル本来の耐熱性では決して十分とは言えない。即ち、ポリフェニレンエーテルは 200℃以上の高温に曝されると変形を起こし、機械的強度の著しい低下や、樹脂表面に回路用として形成された絞りを引き起こす。またポリアリレンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては強い抵抗性を有するものの芳香族化合物に対する抵抗性が極めて弱く、これらの溶媒に溶解する。

ポリフェニレンエーテルの耐熱性と耐薬品性を改善する方法の一つとして、ポリフェニレンエーテルの鎖中に架橋性官能基を導入した後に更に熱処理することで耐熱性が改善される。

(ここで、R₁・R₂・R₃ および R₄ は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R₁～R₄ の少なくとも 1 つは水素以外であります。) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④、⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビーカー面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{[1] + [2] + [3] + [4]}{[5]} \times 100 \leq 40$$

(ここで、R₁・R₂・R₃ および R₄ は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R₁～R₄ の少なくとも 1 つは水素以外であります。) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④、⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビーカー面積を表わす。)

かつ該樹脂とクロロホルムにより 23℃で 12 時間処することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該化粧品材料とから成る該化粧品材料である。

— 8 —

— 10 —

て 0.01 重量% 以上 5 重量% 以下であり、かつクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式 (II) で表わされる単位および、トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアンエーテルが熱分解生成物として生成する。

(従来の技術)

近年、通信用、民生用、医療用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への情向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が必要されつつある。例えばプリント配線基板としては、從来からフェノール樹脂やエポキシ樹脂など熱硬化性樹脂を基材とした解張り樹脂板が用いられていた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での導電特性が弱いという欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をおびて解張り樹脂板への応用が試みられている。

ポリフェニレンエーテルは既往の特性と電気的

さらに本発明は、該化粧品用ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る該化粧品材料、及び該化粧品材料を硬化して得られる該化粧品材料、並びに該化粧品材料と金属箔とから成る樹脂体に関する。

(従来の技術)

近年、通信用、民生用、医療用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への情向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が必要されつつある。例えはプリント配線基板として

は、從来からフェノール樹脂やエポキシ樹脂など熱硬化性樹脂を基材とした解張り樹脂板が用いられていた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での導電特性が弱いといいう欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をおびて解張り樹脂板への応用が試みられている。

ポリフェニレンエーテルは既往の特性と電気的

(従来の利用分野)

本発明は、該化粧品用ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、および該樹脂組成物を硬化して得られる該化粧品材料に関する。

(従来の利用分野)

【従来の利用分野】 本発明は、該化粧品用ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を硬化して得られる該化粧品材料に関する。

として、2-アリル-6-メチルフェノールまたは 2,6-ジアリルフェノールの重合体を *Journal of Polymer Science B*, 第 46 号, 207 頁 (1961) に開示している。しかしながら、これらの樹脂重合では低分子量のろ過が得られず、しかも得られたボリマーを空気中に放置すると、2、3 時間で硬化して使用不能となる。

米国特許第 3241193 号および同 3422062 号には、2,6-ジメチルフェノールと 2-アリル-6-メチルフェノールまたは 2,6-ジアリルフェノールの共重合体が開示されている。この共重合体は、分子量は高いものの熔融温度よりも高い。

これほど耐熱性が硬化温度よりも高いため無成形を行うことは不可能である。かかる成形性の改良方法として米国特許第 3229062 号においては多量の可塑剤の併用が試みられているが、これはポリフェニレンエーテルの優れた導電特性 (低誘電率、低誘電正弦) を出すだけでなく、耐熱性、耐薬品性の低下にもつながる。またこの液体が溶解されているが、今のところ満足すべき解決法は得られていない。

Kurihara は、硬化的ポリフェニレンエーテル

(従来の技術)

— 12 —

(従来の技術)

— 14 —

ゲン置換炭化水素烷烴に不溶であり優れた導電性
のことは昔い無い。

6のことは音い無い。

一方米国特許第4434742号には、ビニル基置換ポリフェニレンエーテルが開示されている。これは、2,6ジメチルフェノールの環合体を用いて該環合体のメチル基をビニル基に置換するか、またはフェニル基の3,5位にビニル基を導入する方法によって得られるものである。すなわち、このようにして導入されたビニル基は屈曲性の供給部やエーテル結合を介せず直鎖ポリフェニレンエーテルの方程式に結合するため、風化熱は可燃性に不足し、燃焼しない材料となって実用に耐えない。

またこのポリマーは吸湿性が低く、架橋に900℃以上の高温を必要とするという欠点を持つている。

以上のような問題点を解決するため、本発明者は先にアロバルギル基あるいはアリル基で置換されたポリフェニレンエーテル、ならびに三重結合あるいは二重結合を含むポリフェニレンエーテルを発明し、これらが要望可能であること、そして得られる疎水性は芳香族化水素溶媒やハロ

ゲン置換化水素溶媒に不溶であり優れた疎水性を持つことを見い出した(特願昭62-224146号、岡62-224147号、岡62-269459号、岡62-269460号、同63-2171983号を参照)。しかししながらこれらの疎水性は、トリクロロエチレンで溶解すると不溶ではあるものの膨れや反りが生じるため、アリント基板材料として使用するにはなお耐薬品性の改善が不十分であるという問題点があつた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は以上の事例に鑑みて、ポリフェニレンエーテルの優れた疎水性を保持しつつ、薬品性のより一層改善された新規な優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者は上述のような課題を解決し、粗隔材料として好適な材料を得るべく基礎検討を重ねた結果、本発明に到つた。本発明は次に述べる5つの発明より構成される。

すなわち本発明の第1は、

本発明の第2は、クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂成物とから成る複合化ポリフェニレンエーテル樹脂成物であり、本発明の第3は、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂成物は熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、①-4-ジメチルフェノール、②-2,6-ジメチルフェノール、③-2,4-ジメチルフェノール、④-2,4,8-トリメチルフェノール、および⑤トリアリルソシアヌレートまたはトリアリルシルヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①～⑤のビーカー面積比が次の不等式を満たし、

$$\frac{A_1}{A_2} > 1.0 \quad (5)$$

かつ複化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をクロロホルムにより23°Cで12時間処理したときのクロロホルム抽出量から決定されるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が複化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01質量%以上5質量%以下であり、かつ該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が前記一様式(II)で差別される単位および、トリアリルソシアヌレートおよび/またはトリアリルシルヌレートを含むことを特徴とする複化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。

本発明の第4は、硬化性ポリフェニレンエーテル。

$0.05 \leq \frac{[(1) + (2) + (3)] + (4)}{[(1) + (2) + (3) + (4)]} \times 100 \leq 40$	<p>(ここで (1), (2), (3), (4) および (5) はそれぞれ解成分①, ②, ③, ④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビーカ面積を表わす。)</p>
$[(1) + (2) + (3)] + (4) \leq 100$	<p>ル基團組成物と基材とから成る硬化性複合材料で あって、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂由 成物が、(a)前記一般式 (I) から実質的に構成 される硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂であつ て、次式で定義されるアリル基および/または プロペルギル基の平均重複度が 0.1 モル % 以上 100 モル % 以下である硬化性ポリフェニレンエー</p>

(a) 下記一般式(1)から実質的に構成される硬化性ポリエニレンエーテル樹脂であって、式(1)で定義されるアリル基およびまたはアロペルギル基の平均重合度が0.1モル%以上100モル%以下の異なる硬化性ポリエニレンエーテル樹脂と
下記の地盤

(b) テリアリルイソシアヌレート フェニル基の全モル数	$\frac{\text{アリル基およびノナメチル基の全モル数}}{\text{プロパルギル基の全モル数}} \times 100\% \quad (1)$
(a) テリアリルイソシアヌレート フェニル基の全モル数	$\frac{\text{アリル基の全モル数}}{\text{エーテル基の全モル数}} \times 100\% \quad (2)$

— 20 —

101

151

- 17 -

— 22 —

盤体から高分子盤体まで使用できるが、特に30℃、0.5 g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数η_{SP}/Cが0.2~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。

本発明の樹脂組成物を得るにあつたっては、一式 (1) の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基およびノマードはプロパルギル基の平均置換率は0.1モル%以上100モル%以下の場合には0.5モル%以上100モル%以下の場合には0.5モル%以下である。ここでうす平均置換率とは、フェニル基に対するアリル基およびノマードはプロパルギル基の全モル数の比率として定義され、最大で100モル%である。平均置換率が0.1モル%を下まわると後述するキヤスティング法による底面性が低下したり、底化後の耐薬品性の改善が不十分となるので好ましくない。また100モル%を超えると底化後ににおいて非常に危くなるのでやはり好ましくない。

本発明の式1である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の(b)成分として用いられるトリ

熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤などを配合することができる。
またこの樹脂組成物は、後述するようして底化の手段により深側反応を起こして硬化するが、その際の温度を低くしたり架橋反応を促進する目的で樹脂組成物を含有させて使用して下さい。開始剤はラジカル開始剤を含むことで述べるように基材と複合化したりすると、底くかつのべたいた材料となるので好ましくない。
上記の(a)、(b)2つの成分より本発明の第1の樹脂組成物を得る方法は特に限定されないが、通常の溶剤ブレンドまたは溶液混合の方法によること。
この際、これらの成分の他にその用途に応じて所望の性能を付与する目的で本來の性質を損わない範囲の量の光吸材や遮光剤を配合することができる。
元吸材は無機状であっても粉末状であってもよく、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維、ポロン繊維、セラミック繊維、アスペスト繊維、カーボンブラック、シリカ、アルミニナ、タルク、カーバイド、ガラス中空球などを挙げることができる。また添加剤としては、酸化防止剤、

バーオキシ・m-イソブロビル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、ジミルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキサイド、オキシソフタレート、t-ブチルバーオキシベンゾエート、2,2-ビス(t-ブチルバーオキシ)ブタン、2,2-ビス(t-ブチルバーオキシ)オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルバーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)バーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルバーオキサイド等の過酸化物があるがこれらに限界はないが、また過酸化物ではないが、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンもラジカル開始剤として利用できる。

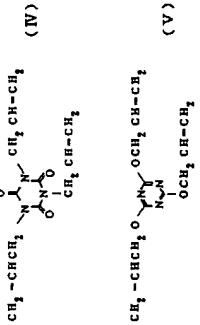
上記の成分を溶液混合する際に用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン置換化水素やベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などのうち選んだ單純または複合構造等が挙げられる。これらの溶媒中に溶かしたり分散させた後は、上記の樹脂組成物をキャスティング法により、熱、光、電子線等による方法を採用するこ

りフィルム状に成形することができる。
このようなキャスティング法以外の成形方法としては通常の加熱浴槽による方法が挙げられ、インジェクション成形、トランクル成形、押出成形、プレス成形等の方法が利用できる。加热浴槽の内の温度は、該樹脂組成物のガラス転移温度以上硬化開始温度以下の範囲で選ばれる。一般式(1)で表わされる硬化性ポリフェニレンエーテルの樹脂の場合、アリル基およびノマードはプロパルギル基の効果により、これらの官能基を持たないポレフェニレンエーテルと比較してガラス転移温度が約140℃~210℃と大幅低く、熱成形に有利である。さらには本発明の樹脂組成物においては、トリアリルシシアヌレートおよびノマードはトリアリルシシアヌレートが可塑剤としての効果も發揮するため、ガラス転移温度は10~160℃の範囲となり、低温においても優れた流动性が認められる。また過酸化物ではないが、本発明の樹脂組成物を硬化させる方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用するこ

次に本発明の第2である硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物について説明する。この硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル第1から成る樹脂組成物を硬化等の方法により硬化させて得られるものである。
硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がポリフェニレンエーテルおよび、トリアリルシシアヌレートおよびノマードはトリアリルシシアヌレートから成る樹脂組成物により硬化されることについては、例えばIRスペクトル法、固体リソロジイー法、NMRと関係する)の高分解能磁共振共鳴(以下NMRと略称する)スペクトル法(いわゆるCP-MAS)、熱分解ガスクロマトグラフィー等の分析手法により実証することができる。

以上述べた本発明の第1である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をまとめると、まず第1にキャスティング法により追跡することができるのである。

以上述べた本発明の第1にキャスティング法により追跡することができるのである。



以上述べた本発明の第1である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物においては、トリアリルシシアヌレート(V)およびトリアリルシシアヌレート(V)はそれぞれ単独で用いられるだけではなく、両者を任意の割合で混合して使用することも可能である。
上記の2つの成分の配合割合は、両者の和を基準として(a)成分が98~40重量%、(b)成分が

とができる。加熱による結合性に限定するものではないが、温度は100℃~350℃、より好ましくは150℃~300℃の範囲であり、開始剤の分解温度に応じて選ばれる。また時間は1分~1時間程度、より好ましくは1分~30時間である。この硬化反応の温度は示差走査熱量計や赤外吸収(以下IRと略称する)スペクトル法により追跡することができるのである。

以上述べた本発明の第1である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をまとめると、まず第1にキャスティング法による成形性に優れている点にある。通常のポリフェニレンエーテルでは溶媒成形性がほとんど認められないのに對し、本発明の樹脂組成物では平滑で表面にべたつきのないフィルムが得られ、取り扱いが容易である。第2の特徴は貯藏安定性に優れる点であり、溶剂またはフィルム状でグル化することなく長期間保存可能である。そして第3の特徴は、ガラス転移温度が低く流动性に優れるため、熱成形を行いややすい点にある。

次に本発明の第2である硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物について説明する。この硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル第1から成る樹脂組成物を硬化等の方法により硬化させて得られるものである。

以上述べた本発明の第2である硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を不活性ガス雰囲気下、590℃で

4-2-メチルフェノール、
②2,6-ジメチルフェノール、
③2,4-ジメチルフェノール、
④2,4,6-トリメチルフェノール、および
⑤トリアリルイソシアヌレートおよび/またはト
リアリルシアヌレートのうち⑤または6種類の
特徴的な熱分解生成物が生成し、これらの生成量
の面には

$$(5) \frac{0.05 \times [(1) + (2) + (3) + (4)]}{100 \times 4} \times$$

という関係が常に成立する。ここで(1)～(5)
はそれぞれ熱分解成分の①～⑤に応じる熱分解が
スクロマトグラムのピーカ面積を表わす。上記の
熱分解生成物のうち①～④はポリフェニレンエー
テルに起因する生成物であり、その生成量に
ついては例えば、Journal of Applied Polymer
Science誌、第42号、2491頁(1973)に詳細に報告
されている。

本発明の第1として説明した硬化性ポリフェニ
レンエーテル樹脂組成物には、

①トリアリルイソシアヌレートおよび/またはト
リアリルシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌ
レンエーテル樹脂組成物中のトリアリルイソシア
ヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが主
たる割合が大きくなると、それに対応して
①～④の生成量に対する⑤の生成量が増大する。
先の不等式で計算される値が0.05未満の場合には、
トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリ
アリルシアヌレート⑤の量が不足し、高分子性の
改善が不十分となつてしましない。逆に不等式
の値が10を超えると、説明性が低下したり低い
材料となるので好ましくない。

この熱分解ガスクロマトグラフィーに用いられ
る熱分解の方法は、本発明の実施する上で特に限
定されものではなく、加熱フライメント法、加
熱炉法、高周波誘導加熱法、レーザー加熱法等あ
らゆる方法が利用できる。特に高周波誘導加熱法
(キュリーポイントバイロイサー)は非常に迅
速な加熱が可能であり、かつ得られる温度が正確
で再現性があるため本分析に最適である。

熱分解条件は、特に限定するものではないが、
例えは不活性ガス雰囲気下、590°Cで4秒間加热

すれば本分析を行うにあたっては十分である。不
活性ガスとしてはヘリウムまたは窒素ガスクロ
マトグラフのキャリヤガスと共通で利用できる。
熱分解させる際の試料の形状としては、再現性を
良くする目的で微粉末化することが好ましい。
ガスクロマトグラフの分離カラムとしては、上
述の5つないし6つの熱分解生成物が完全に分離
できればよく、特に限定されるものではないが、
メチルシロコーン系の非極性カラムないしはこれ
と同程度の非極性を有するカラムが最も良好に使
用できる。カラムの形状としては充填カラムで
あってもキャビリリカラムであっても良く、特
に後者は感度が優れており良好に使用できる。
またカラム温度についても特に規定する趣旨はな
いが、室温付近から毎分10℃ないし20℃ずつ昇
温するのが分析時間が短縮できて有利である。

本分析でガスクロマトグラフの検出器として利
用できるのは、熱伝導度型検出器(TCD)と水
素炎イオノン化型検出器(PID)であり、質量分
析装置(MS)と接続して熱分解GCMSとして

利用することも可能である。また定性を目的とし
てフーリエ変換型IR(FPT-IR)を検出器代
りに用いることもできる。

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成
物の構造を解析する手法として熱分解ガスクロマ
トグラフィーと並んで有効な方法は、クロロホ
ルム抽出物の解析である。本発明の硬化性ポリフェニ
レンエーテル樹脂組成物は、クロロホルム抽出
性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽
出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから
成っており、このうちクロロホルム抽出性ポリ
フェニレンエーテル樹脂組成物の量をクロロホ
ルム抽出率により決定できる。ここで言うクロロホ
ルム抽出率とは、該硬化性ポリフェニレンエーテル樹
脂組成物をクロロホルム中に23°Cで12時間浸漬し
て得られる量であり、該樹脂組成物のクロロホ
ルム抽出率の量を基準として次式に従つて計算さ
れる。

(以下余白)

利用することも可能である。また定性を目的とし
てフーリエ変換型IR(FPT-IR)を検出器代
りに用いることもできる。

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成
物の構造を解析する手法として熱分解ガスクロマ
トグラフィーと並んで有効な方法は、クロロホ
ルム抽出物の解析である。本発明の硬化性ポリフェニ
レンエーテル樹脂組成物は、クロロホルム抽出
性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽
出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから
成っており、このうちクロロホルム抽出性ポリ
フェニレンエーテル樹脂組成物の量をクロロホ
ルム抽出率により決定できる。ここで言うクロロホ
ルム抽出率とは、該硬化性ポリフェニレンエーテル樹
脂組成物をクロロホルム中に23°Cで12時間浸漬し
て得られる量であり、該樹脂組成物のクロロホ
ルム抽出率の量を基準として次式に従つて計算さ
れる。

はなく、一般式(II)で表わされるポリフェニ
レンエーテルビトリアリルイソシアヌレートおよ
び/またはトリアリルシアヌレートの比率は問わ
ない。また一般式(II)で表わされるポリフェニ
レンエーテルの平均重合度についても、本発明の
外観の変化も認められなかった。また第2の特徴
は、ポリフェニレンエーテルの優れた導電性
(低誘電率、低導電率)が組合せられていないこと
であり、プリント基板等の材料として有用である。
さらに本発明における硬化反応は、硬化性ポリ
フェニレンエーテル樹脂の導れたアルキル基やプロバ
ル基および、トリアリルイソシアヌレートお
よび/またはトリアリルシアヌレート中のアリル
基の付加反応によって起こるため、エポキシ樹脂
やポリミド樹脂の様に総合反応に起因する水、
ガス等の副生物が生成せず、均一ポイドのない
フィルム、シート、成形品が得られるという特徴
も有する。

次に本発明の第3である硬化性樹脂組成物につい
て説明する。この硬化性樹脂材料は、本発明の第
1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹
脂組成物の中には、次の一般式(II)

$$\text{クロロホルム抽出率} = \frac{\text{クロロホルム} - \text{浸漬前の重さ}}{\text{クロロホルム浸漬後の重さ}} \times 100\% \quad (II)$$

ここで、R₁、R₂、R₃およびR₄は各々強
立に水溶性原子、アリル基またはプロパルギル基で
あり、R₁～R₄の少なくとも1つは水溶以外で
あり、かつR₁～R₄は同一でも異なる場合も
よい。)

本発明におけるクロロホルム抽出性ポリフェニ
レンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1で述べ
た硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物のう
ち硬化過程において硬化反応に十分参加できない
成分が抽出されたものである。しかし該
クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組
成物の組成は、必ずしもとの硬化性ポリフェニ
レンエーテル樹脂組成物の組成と一致するわけで
ある。

— 43 —

— 40 —

— 44 —

— 45 —

— 46 —

— 42 —

— 437 —

— 438 —

含有は必要に応じて複数回繰り返すことにも可能であり、またこの繊維成形や強度の異なる複数の繊維を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成物および樹脂量によって可能である。

本発明の硬化性複合材料としては、ロービングクロス、クロス、チャップドマット、サーフェンシングマットなどの各種ガラス布；セラミック繊維布、アスベスト布、金剛繊維布およびその他の合成ガラス布；セラミック繊維布；セラミック繊維、天然の無機繊維布；セリアルコール繊維、芳芳香族ポリポリエチレン繊維、アクリル繊維、金剛石質アミド繊維などの合成繊維から得られる繊維または不織布；紡布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン繊維布；グラフト既、コットン既、紙・ガラス繊維などの天然セルロース系布などがある。が、それぞれ半纏で、あるいは2種以上併せて用いられる。

本発明の第1に示した硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と上記の基材を複合化する方法としては、複合樹脂組成物を前述のハロゲン置換法により構成物を配合することもできる。

本発明の硬化性複合材料における基材と樹脂成形の配合比は特に規定されものではないが、基材5～90重量%、より好ましくは10～80重量%、さらには90重量%より多くなると複合材料の電気特性が劣る場合または混合法に溶解させ、基材に含浸させた後乾燥する方法がとられる。含浸は通常浸漬(ディッピング)または繊維布によってなわれる。

— 47 —

次に本発明の第4である硬化性複合材料について説明する。この硬化性複合材料は、本発明の第2として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材であり、特に規定するものではないが、本発明の第3の硬化性複合材料を加熱するにより硬化することによって得られる。例えば複合化複合材料を複数

を95～100重量%、より好ましくは90～20重量%、さらには90～30重量%とするのがよい。基材が5～90重量%より少なくてはならぬことから、また基材が90重量%より多くなると複合材料の電気特性が劣る場合である。

以上述べてきた本発明の第3である硬化性複合材料の特徴としては、本発明の第1述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴がそのままあつてはまる。すなわち、その第1の特徴は、その表面が滑らかで、また基材の表面が滑らかである。表面が滑らかであることは、複合化複合材料の表面が滑らかであることを意味する。

— 48 —

— 49 —

本発明の硬化性複合材料は、本発明の第2として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材との複合材料であるので、本発明の第2で説明した該硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をそのまま当てはめることができ。すなわち、本発明の硬化性複合材料の樹脂成分は、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成る硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であり、複合化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基として0.01重量%以上より重量%以下であり、か

— 48 —

リフェニレンエーテル系樹脂組成物の特徴がそのままあつてはまる。すなわち、その第1の特徴は硬化的耐薬品性であり、第2の特徴は優れた導電性である。同時に均一でポイドのない成形品が得られるという点である。これに加えて、本発明の硬化性複合材料はハンダ浴熱性に優れており、200℃のハンダ浴の上で20秒間加熱を受けても何ら外観の変化は認められなかった。また熱強度と寸法安定性(ズレーベル方向)にも優れていった。これらの特徴はいずれも、この硬化性複合材料がプリント基板材料、特に多層板の材料として有利に使用できることを示している。

— 49 —

— 49 —

本発明の複合化複合材料は、本発明の第2として述べた複合化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材との複合材料であるので、本発明の第2で説明した該複合化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をそのまま当てはめることができ。すなわち、本発明の複合化複合材料をクロロホルムにより20秒間加熱することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が既定値が得られる。複合化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基として0.01重量%以上より重量%以下であり、か

— 51 —

(ここで) (1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビーカ面図を表わす。)

本発明の複合化複合材料は、本発明の第2として述べた複合化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材との複合材料であるので、本発明の第2で説明した該複合化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をそのまま当てはめることができ。すなわち、本発明の複合化複合材料の樹脂成分は、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成る複合化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であり、複合化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基として0.01重量%以上より重量%以下であり、か

— 52 —

(ここで) (1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビーカ面図を表わす。)

本発明の複合化複合材料は、本発明の第2として述べた複合化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材との複合材料であるので、本発明の第2で説明した該複合化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をそのまま当てはめることができ。すなわち、本発明の複合化複合材料をクロロホルムにより20秒間加熱することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が既定値が得られる。複合化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基として0.01重量%以上より重量%以下であり、か

— 53 —

— 54 —

— 439 —

— 50 —

— 440 —

ものではないが、例えば本発明第3の硬化性被合材料と金属箔を目的に応じた層構成で複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行うことによって得ることができる。成形および硬化は、温度 100~150 °C、圧力 0.1~1000kg/cm²、時間 1 分~5 時間の範囲、より好ましくは、温度 150~300 °C、圧力 1~500 kg/cm²、時間 1 分~3 時間の範囲で行えよい。

この際金属箔は、裏面に張りつけることもできるし、中間層として用いることもできる。また本発明の知1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をフィルム状に展してそれを上述の硬化性被合材料と組合せて用いてもよい。さらには、一度接着硬化させた層構体どうし、あるいは接着層と金属箔を上記硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物や硬化性被合材料を介して接着し、新たな層構成の層構体を得ることも可能である。金属箔の接着には接着剤を用いることよりもできる。接着剤としては、エボキシ系、アクリル系、フェノール系、シアンアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

層構成と硬化は、通常熱プレス等を用いた場合に行われるが、同時に接着層を用いた場合に行なわれるが、両者をそれぞれ別途成形として挙げてある。

- 55 -

以上述べてきた本発明の第1である層構体の特徴としては、本発明の第2で述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴および上記本発明第4の硬化性被合材料の特徴がそのまま当てはまる。すなわち、その特徴の第1は優れた耐溶剤性であり、第2は優れた導電性であり、第3は均一でボイドのない成形品が得られるという点であり、第4にハンド耐熱性、熱強度、寸法安定性が挙げられる。これらに加えて、本発明の層構体は金属箔との接着性にも優れていた。以上の特徴はいずれも、この層構体がプリント基板材料、特に多層板の材料として有利に使用できることを示している。

(実験例)

以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれら実施例に限定するものではない。

実施例1~7
硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成
一般式(I)に示した硬化性ポリフェニレン

実施例1、2および4~7についても、n-アクリチウムとアリルマイドの量を変えることによりフィルム状の樹脂組成物を得た。いれども成膜性に優れ、平滑でべたつきのないフィルムが得られた。TMAで求めたガラス転移温度を表1にまとめた。

実施例3として述べた層構成物を調査した。実施例3を例で樹脂組成物を説明する。
表1に示した組成で樹脂組成物を調査した。実施例3を例にとてその方法を説明する。

平均置換率10%のアリル基置換PPE-1 5.4 g、トリアリルソシアヌレート(BI-TAIC)と略称する。) 0.5g、開始剤として2,5-ジメチル-2-ヒドロオキシ(2-メチルバーオキシ)ヘキシン-3(日本油脂製)バー-ヘキシン25B) 0.18gをトリアクロロエチレン(120ml)に溶解して25℃にてチャージ法により溶解した。このフィルムの厚みは約100μmで、表面の平滑性に優れ、べたつきのないものであった。また、フィルムの一部を幅3mm、長さ20mmに切り出し、熱膜試験分析装置(以下TMAと略称する。)で測定したところ、ガラス転移温度は145℃であった。

他の実施例についても同様に、日本油脂製

エーテル樹脂の代表的な例として、表1に示すようなアリル基置換ポリフェニレンエーテルを合成した。合成法はいずれも同様であるが、代表例として実施例3について説明する。
30°C、0.6g/dlのクロロホルム溶液で溶解した粘度数η_{sp}/C 450.57であるザリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) (以下PPE-1) 150gをテトラヒドロフラン(以下THF)と溶解する。) 7.00に溶解させ、n-ブチルチウム(1.5モル/2、ヘキサン溶液) 190 mlを加えて窒素ガス吹き込み、40°Cで1時間反応させた。続いてアリルブロマイド80mlを加え、40°Cでそのままさらに10分間搅拌した。最後に水2.84とメタノール2.84の混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。撹拌とメタノール洗浄を2回繰り返した後、40°Cで14時間真空乾燥させ、白色粉末状のアリル基置換PPE-1を得た。¹H-NMRにより求めたアリル基の平均置換率は10%であった。また30°C、0.6g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数η_{sp}/Cは0.91であった。

- 56 -

1. クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物量
クロロホルム - 溶液後
後溶液前の量さ
クロロホルム溶液前の量さ
×100(%)
(ガスクロマトグラフ)
ヒューレットパッカード 5890A
カラム DB-I
カラム温湿度 50°Cより10°C/分で昇温
キャリヤーガス He
検出器 FID
ガスクロマトグラムのピークの固定は、市販の試薬を標準として用い、保持時間、質量スペクトルおよびPT-IRスペクトルを比較することにより行った。

2. フェノール類とTAICの熱分解生成比
クロロホルムとTAICの熱分解生成比
クロロホルム - 溶液後
後溶液前の量さ
クロロホルム溶液前の量さ
(ガスクロマトグラフ)の測定条件は次の通りである。
(熱分解装置)
日本分析工業 キュリー・ゼン・パイロ
ライザー JIP-3S
オープン温度 300°C
熱分解条件 500°C、4秒
(式中、(1)は2-メチルフェノールの、(2)は2,6-ジメチルフェノールの、(3)は2,4-ジメチルフェノールの、(4)は2,4,6-トリメチル

- 58 -

- 41 -

バーハヘキシン25Bを開始剤として用いた kasティング法によりフィルム状の樹脂組成物を得た。

いれども成膜性に優れ、平滑でべたつきのないフィルムが得られた。TMAで求めたガラス転移温度を表1にまとめた。

以上のフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもタル化は起こらず、長期保存性にも優れたものであった。

以上のフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもタル化は起こらず、長期保存性にも優れたものであった。

タル化は起こらず、長期保存性にも優れたものであった。

- 62 -

- 442 -

1 硝化性ポリフュニレーンエーテル樹脂物(1)

高分子 種類	溶化性・PPEの構造			樹脂組成(重量%)			ガラス転移 温度(°C)
	Q	屈折率	屈折率 (%)	硬軟性 η_{SP}/C	PPE	TAC	
東洋樹脂1			0.5	0.59			155
東洋樹脂2			5	0.59			160
東洋樹脂3			10	0.81			145
東洋樹脂4			18	0.47			117
東洋樹脂5	H-	アリル	20	0.49	90	10	120
東洋樹脂6			50	0.46			115
東洋樹脂7			79	0.45			101
北欧樹脂1			0	0.57			160
北欧樹脂2			0.05	0.59			158
北欧樹脂3			0.05	0.59	80	20	142

(5)はTAICのそれぞれビーフェニレンエーテル骨格の存在を確認した。その主要なピークの帰属は次の通りであった。

$\nu_{\text{as}} \nu_{\text{as}}, \text{CH}_3, \text{CH}_2$ (3027~2862cm ⁻¹)	$\nu_{\text{as}} \text{C}=\text{C}$ (1608cm ⁻¹)
$\delta_{\text{as}} \text{C}-\text{H}_3$	$\nu_{\text{s}} \text{C}=\text{C}$ (1470cm ⁻¹)
$\delta_{\text{as}} \text{C}-\text{H}_8$	$\nu_{\text{s}} \text{O}-\text{C}$ (1190cm ⁻¹)

4. 脱トリクロロエチレン性シート状化物を約15度角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、取り出してから3分後の重量増加を次式から求めた。また外因の化力を目視により観察した。

同様に1100種類に及ぶ。

$$= 64 =$$

試みたが、いずれも細かなひび割れが多數できなかった。一方のアリル基はTAICのアリル基であった。主要なピークの帰属は次の通りである。

1. 9 ~ 2.20ppm (PPEのメチル基)	*
4. 5ppm (TAICの -CH ₂ -CH-CH ₂)	*
4. 8 ~ 5.00ppm (PPEの -CH ₂ -CH-CH ₂)	*

このフィルムを用いて実験例1~7と同じ方法で熱硬化と硬化物の物性測定を行った。結果を表2にまとめた。いずれの場合もアリル基の効果が無いかあるいは不十分なため、実験例と比較して耐トリクロロエチレン性が悪かった。

(以下省略)

3 番作業用機器の構成物

実験番号	溶化温度 (K)	クロロボルム抽出性 PPE組成物質 (%)	フェノール類 TAICの 熱分解生成比	ガラス転移温度 (°C)		耐引張強度 重量増加 (%)		耐引張率 外 燃 [#]	
				度	度	外燃 [#]	燃 [#]		
実験例1	280	3.0	0.18	250	13.7	O	2.6	1.0×10 ⁻³	
実験例2	280	1.3	0.20	223	10.4	O	2.6	1.0×10 ⁻³	
実験例3	280	1.0	0.19	219	12.8	O	2.6	1.0×10 ⁻³	
実験例4	210	1.6	0.22	210	10.7	O	2.6	1.0×10 ⁻³	
実験例5	280	1.0	0.28	201	11.9	O	2.6	1.5×10 ⁻³	
実験例6	280	1.5	0.14	205	9.7	O	2.7	2.0×10 ⁻³	
実験例7	280	1.8	0.10	198	8.4	O	2.7	2.0×10 ⁻³	
比較例1	280	2.0	0.25	210	20.8	X	2.6	1.0×10 ⁻³	
比較例2	280	2.1	0.27	214	19.4	X	2.6	1.0×10 ⁻³	
比較例3	280	2.2	1.7	208	17.3	X	2.6	1.0×10 ⁻³	

比較例 1～3
表 2 に示したように、比較例 1 では PPE-1 とそのまま用いて樹脂組成物を調製した。比較例 2 および 3 では、PPE-1 に実施例 3 と同じ方法でアリル基を 0.05% 増入したものを用いた。
・実施例 1～7 と同じ方法で樹脂組成物の成膜を

- 66 -

実施例8～14
液化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

PPE-1を原料として用いた実施例3と同じ方法で平均置換率10%、粘度数 η_{sp}/C が0.62のアリル基置換PPE-1を合成した。

液化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物
実施例8～14に示したように液化性ポリフェニレンエーテル樹脂とTAICの混合を様々なに変え、実施例1～7と同様にFT-IR(液体反射法)および重クロロホルム抽出物の 1H -NMRを測定した。FT-IRの測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方 1H -NMRの測定からはもとの液化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同じ構造およびTAICが確認された。

比較例4～7
比較例4～7と同じ方法で成膜を行った。開始的には日本本油販賣バーベキシング25Bを用いた。いずれもべたつきのない、鏡面の平滑なフィルムが得られた。またこれらのフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもダル化は起こらず、長期保存性に優れたものであった。

液化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物
上で調製したフィルムを用い、実施例1～7とまったく同様に行った。ただし実施例8～10では、硬化条件を200℃×10分に変更した。液化物の性を表4にまとめた。

液化物のフィルムはガラス転移温度が低く

エチレン性に不足していた。比較例7ではべたつきのない取り扱い性に優れたフィルムは得られなかった。

比較例8
実施例10において、アレス条件360℃、2時間に変えて熱液化を行った。得られた液化物は、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物量が0%であったが、非常に強く实用に耐えうるものではなかった。

(以下余白)

エチレン性に不足していた。比較例7ではべたつきのない取り扱い性に優れたフィルムは得られなかった。

比較例8
実施例10において、アレス条件360℃、2時間に変えて熱液化を行った。得られた液化物は、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物量が0%であったが、非常に強く实用に耐えうるものではなかった。

— 69 —

— 72 —

— 70 —

— 70 —

— 72 —

	液化性PPEの構造		η_{sp}/C	T_g (℃)	$T_{g,1}$ (℃)	成膜性
	Q	重合基				
実施例8				98	2	O
実施例9				95	5	O
実施例10				95	15	O
実施例11				70	30	O
実施例12				60	40	O
実施例13	H-	アリル	10	0.62	60	O
実施例14					40	O
比較例4					100	O
比較例5					99	O
比較例6					80	O
比較例7					30	O
					70	X

* 成膜性が悪く測定できなかった。
X……外観に変化は無かった。
x……外観に変化は認められた。

表3 液化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(2)

	液化性PPEの構造		η_{sp}/C	T_g (℃)	$T_{g,1}$ (℃)	成膜性
	Q	重合基				
実施例8				98	2	O
実施例9				95	5	O
実施例10				95	15	O
実施例11				70	30	O
実施例12				60	40	O
実施例13	H-	アリル	10	0.62	60	O
実施例14					40	O
比較例4					100	O
比較例5					99	O
比較例6					80	O
比較例7					30	O
					70	X

— 72 —

— 72 —

	液化性PPEの構造		η_{sp}/C	T_g (℃)	$T_{g,1}$ (℃)	成膜性
	Q	重合基				
実施例8				98	2	O
実施例9				95	5	O
実施例10				95	15	O
実施例11				70	30	O
実施例12				60	40	O
実施例13	H-	アリル	10	0.62	60	O
実施例14					40	O
比較例4					100	O
比較例5					99	O
比較例6					80	O
比較例7					30	O
					70	X

実施例15～23
硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

実施例15～20では、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンの共存下に2,6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た二官能性ポリフェニレンエーテル(以下PPE-2と略称する。)を用い、実施例1～7と同じ方法でアリル基の平均置換率が6.9%と18%のポリフェニレンエーテルを合成した。

実施例21～25では、3,3'-5,5'-テトラメチルビフェニル・4,4'-ジオールの共存下に2,6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た二官能性ポリフェニレンエーテルを用い、実施例1～7と同じ方法でアリル基の平均置換率が12%のポリフェニレンエーテルを合成した。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物上に合成した硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂とトリアリルシアレート(以下TACと略称する。)および開始剤として日本油脂樹脂販売へキシシン25Bを用い、表9に示した組成で実施例

1～7と同様に成膜を行った。いずれもべたつきのない、裏面の平滑なフィルムが得られた。またこれらのフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性に優れたものであった。

硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

実施例1～7とまったく同様に行つた。硬化条件は実施例16～20が200°C×30分、それ以外が280°C×30分とした。物性の測定結果を表6にまとめた。いずれもプレスの成形性は良好であり、硬化後の耐トリクロロエチレン性と誘電特性も優れた値を示した。

また硬化物の構造を確認するために実施例1～7と同様にFT-IR(赤外反射法)および電気抵抗法でアリル基の平均置換率が12%のポリフェニレンエーテルを合成した。

FT-IRの測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方¹H-NMRの測定からはほとんどの硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同じ構造が確認された。

比較例9, 10
表9に示す通り比較例9ではTACを用いては実施例15～23と同様の操作を行つた。比較例10ではアリル基で置換されていないPPE-2を用いた。結果は、比較例10では成膜性が悪く、また表6に示した通りどちらも耐トリクロロエチレン性が悪かった。

(以下余白)

表 5 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(1)

	硬化性 PPE の組成		軟化点(℃)	耐熱性(%)	TAC 起始剤	成膜性(%)	ガラス転移温度(℃)
	口	密閉器					
実施例15			6	6.9	95	1	0
実施例16			6	6.9	90	10	0
実施例17			6	6.9	90	1	0
実施例18			6	6.9	95	5	0
実施例19			6	6.9	90	19	0
実施例20			6	6.9	90	29	0
比較例9			18	0.84	100	0	135
比較例10			6	6.9	90	20	x
実施例21			6	6.9	90	10	0
実施例22			12	0.35	70	30	0
実施例23			6	6.9	90	1	0

表 6 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(3)

	フェノール類と PPE の相溶融性		ガラス転移温度(℃)	耐熱性(%)	TAC の組成(%)	クロロエチレン性(1MHz)	耐電性(1MHz)
	組成割合(%)	クロロボルム抽出物(%)					
実施例15	250	1.1	0.08	205	18.3	0	2.6 1.0×10 ⁻³
実施例16	250	1.1	0.09	223	13.1	0	2.6 1.0×10 ⁻³
実施例17	250	0.7	0.14	216	10.7	0	2.6 1.5×10 ⁻³
実施例18	250	4.2	1.5	201	15.2	0	2.5 1.0×10 ⁻³
実施例19	250	3.7	5.2	200	12.1	0	2.6 1.5×10 ⁻³
実施例20	250	2.8	8.4	202	11.4	0	2.6 2.0×10 ⁻³
比較例9	250	1.8	0	210	29.4	x	2.5 1.0×10 ⁻³
比較例10	250	2.6	7.3	201	21.2	x	2.6 2.0×10 ⁻³
実施例21	250	0.8	0.18	220	11.9	0	2.6 1.0×10 ⁻³
実施例22	250	0.9	3.4	191	8.2	0	2.7 2.0×10 ⁻³
実施例23	250	1.4	20.1	184	6.8	0	2.9 3.0×10 ⁻³

* ○……外観に変化は無かった。
x……繊れ、反りが認められた。

実施例24～30
硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成
一般式((1))に示した硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の代表的な例として、表7に示すようなプロパルギル基置換ポリフェニレンエーテルを合成した。合成法の代表例として実施例23と実施例26について説明する。

実施例25では、20℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で調定した粘度数η_{sp/C}が0.9であるが、リ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)(以下PPE-3と略称する。)350gをTHF 1.0Lに溶解させ、奥常に12mlを加えて室温で30分間攪拌した。反応混合物をメタノール100mlに注いでボリマーを析出させ、遠心、メタノール洗浄を3回繰り返し、90℃で14時間乾燥させた。得られた白色粉末状の生成物全量をTHF 8.0Lに溶解させ、-15℃に冷却した。ここへ窒素雰囲気下にリチウムジイソプロピルアミドのTHF溶液(1.2モル/リ)400mlを加え、20分間攪拌した。最後にこの反応混合物をメタノール100mlに投じてボリマーを析出させ、遠心、メタノール洗浄を4回繰り返し、60℃で14時間真空乾燥させた。得られたボリマーの¹H-NMRを測定したところ、もとのアリル基はすべてプロパルギル基に置換されており、その置換率は11%であった。30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液PPE-3を母液とした。

表7 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(4)
の成形性は良好であり、硬化後の耐トリクロロエチレン性と耐電特性も優れた値を示した。
また硬化物の構造を確認するために実施例1～7と同様にPT-TIR(体積収縮法)および重クロロホルム抽出物の¹H-NMRを測定した。
PT-TIRの測定からはボリフェニレンエーテル、¹H-NMRの測定からはボリフェニレンエーテル、¹H-NMRに示したようにプロパルギル基置換ポリフェニレンエーテル樹脂を合成した。
硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物
表7に示したようにプロパルギル基置換ポリフェニレンエーテルとTAICおよび開始剤として日本油蔵樹脂ペーパーへキシン25日を用い、実施例1～7とまったく同じ方法で成形を行った。いずれもべつたつきのない表面の平滑なフィルムが得られた。またこれらのフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性に優るものであった。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物
上で調査したフィルムを用い、実施例1～7と同じ方法でプレスした。硬化条件は実施例26～28が200℃×1時間、それ以外が280℃×30分とした。硬化物の物性測定も実施例1～7と同じ方法にて行った。結果を表8にまとめた。いずれもフレンエーテル樹脂組成物が0%であったが、

非常に脆く実用に耐えるものではなかった。
(以下余白)

たプロパルギル基の平均置換率は6%であった。
また30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数η_{sp/C}は0.9であった。

実施例26ではPPE-3に実施例3と同じ方法でアリル基を11%導入した。このアリル基置換PPE-3 220gをクロロホルム 5.0Lに溶解させ、奥常に12mlを加えて室温で30分間攪拌した。反応混合物をメタノール100mlに注いでボリマーを析出させ、遠心、メタノール洗浄を3回繰り返し、90℃で14時間乾燥させた。得られた白色粉末状の生成物全量をTHF 8.0Lに溶解させ、-15℃に冷却した。ここへ窒素雰囲気下にリチウムジイソプロピルアミドのTHF溶液(1.2モル/リ)400mlを加え、20分間攪拌した。最後にこの反応混合物をメタノール100mlに投じてボリマーを析出させ、遠心、メタノール洗浄を4回繰り返し、60℃で14時間真空乾燥させた。得られたボリマーの¹H-NMRを測定したところ、もとのアリル基はすべてプロパルギル基に置換されており、その置換率は11%であった。30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液PPE-3を母液とした。

- 80 -

- 79 -

- 83 -

	硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(4)						ガラス転
	Q	P	P/E	構造	η _{sp/C}	成形性	
実施例4					0.5	0.92	O
実施例5					6		158
実施例6					11	0.95	O
実施例7	H-			プロパルギル	17	0.88	147
実施例8					20	0.85	135
実施例9					45	0.82	121
実施例10					50	0.80	120
実施例11					0.05	0.91	163

また比試例12として、実施例27においてプレス条件を320℃、2時間にて熱硬化を行った。得られた硬化物は、クロロホルム抽出性ボリフェニレンエーテル樹脂組成物が0%であったが、

8 型化ホリフェニレンエーテル樹脂組成物(4)

硬さ記号 (%)	クロホルム抽出性 PPE熱塑成物質 (%)	フェノール酸と TACの熱 分解生成比	ガラス転移温度 (°C)	耐クリオエレン性			吸水率 (MHz) (MHz)	誘電正接 (MHz) (MHz)
				直角加 (%)	外 銀 (%)	直角増加 (%)		
ISO7214 250	2.5	0.15	233	12.9	○	2.6	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
ISO7215 250	1.2	0.19	228	11.2	○	2.6	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
ISO7216 200	3.2	3.3	209	-10.5	○	2.6	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
ISO7217 200	2.9	4.0	207	11.6	○	2.6	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}
ISO7218 250	2.6	5.2	213	11.3	○	2.6	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}
ISO7219 250	1.4	0.15	202	9.6	○	2.7	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}
ISO7220 250	1.0	0.10	198	10.1	○	2.7	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}
ISO7221 250	1.9	0.25	204	21.7	×	2.6	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}

○……外側に変化は無かった。
×……脇れ、反りが認められた。

158

卷之三

実験例31-36
遷化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成
ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンの共存下に2,6-ジメチルフェノーネを酸化還元して得た二官能性ポリフェニレンテル(以下PPE-4と略称する。)を反応26と同じ方法でプロパルギル化し、平均置換率9%のポリフェニレンエーテルを得た。
遷化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物
実験9に示したようにプロパルギル基置換ポリエニレンエーテルとTACの結合を様々に変え、実験例1-7と同じ方法で生成を行った。開端おけるTACが確認された。

は日本油蔴製版工業でチタン25Bを用いた。いわゆる日本油蔴製版工業の表面平滑なフィルムが得られた。またこれらのフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性に優れたものであった。

比較試験がチタンエーテル樹脂組成物と上上で調製したフィルムを用い、実験例1~7と同様に1/2水アセト酸アラス1.0g、四塩化タングステンは市販品を91~93%濃度で調製した。

不足していた。比較例15ではべたつきのない取り扱い性に優れたフィルムは得られなかつた。

卷之三

(以下次目)

15

卷之三

三

459

表 10 塩化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(5)

実施例	引張強度 (kg/cm ²)	クロロホルム抽出性 PPE抽出組成物質 (%)	フェノール類と TACの熱 分解生成比	耐トリクロロエチレン性 ガラス移動温度 (°C)		試験法 (MHz) 1.0×10 ⁻³	導電性
				重量増加 (%)	外 観		
実施例31	250	1.7	0.05	209	13.8 ○	2.6	1.0×10 ⁻³
実施例32	260	1.5	0.21	194	12.9 ○	2.6	1.0×10 ⁻³
実施例33	260	1.6	0.17	197	13.5 ○	2.6	1.5×10 ⁻³
実施例34	260	3.2	7.2	192	10.7 ○	2.7	2.0×10 ⁻³
実施例35	200	3.7	16.9	187	11.4 ○	2.8	2.0×10 ⁻³
実施例36	200	3.6	38.2	180	10.3 ○	2.9	3.0×10 ⁻³
比較例13	260	0.7	0	198	28.8 ×	2.6	1.0×10 ⁻³
比較例14	300	10.4	7.6	176	122.4 ×	2.6	1.0×10 ⁻³

* ○……外観に変化は無かった。
×……され、反りが認められた。

実施例37~45
塩化性複合材45

表11に示した如くアリル基置換セリフィニエーテルと本材との複合化を行った。実施例37~41では、それぞれ実施例2~6と同じ硬化性ボリフェニレンエーテル樹脂を用いて樹脂組成で行った。実施例42~45では、それぞれ実施例9、10、12、14と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用いて樹脂組成で行った。実施例42~45では、ガラスクロスの代りに目付45g/㎡の石英クロスを用いた。いずれも成膜性と貯蔵安定性に優れたものであった。

塩化性複合材料および複合体

上記の方法で得た塩化性複合材料を12枚重ね合わせ、その両面に36μmの繊維を置いてプレス成形機により室温から200℃まで100kg/㎡の圧力を加熱圧縮し、200℃で30分保持後、冷却して厚さ約1.0mmの複合体を得た。ただし実施例37では硬化条件を200℃×30分とした。また実施例40、41では繊維を用いずに入化を行った。得られた複合体および硬化複合材料の物性を表12にまとめた。各物性の測定は次に述べる方法により行った。

- 耐トリクロロエチレン性
鋼管を除去した複合体、または硬化複合材料を25mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、取り出してから5分後の重量増加を次式から求めた。また外観の変化を目視により観察した。

(以下余白)

$$\frac{\text{煮沸後の重量} - \text{煮沸前の重量}}{\text{煮沸前の重量}} \times 100\%$$

- 導電率、導電正確度
1 MHzで測定を行った。

3. ハンダ耐熱性

鋼管を除去した複合体、または硬化複合材料を25mm角に切り出し、180℃のハンダ浴中に120秒間浮かべ、外観の変化を目視により観察した。

- 鋼管引き剥し強さ

複合体から幅25mm、長さ100mmのはん片を切り出し、鋼管面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して直角になる方向に50mm/分の速さ

表 11 硬化性複合材料(1)

実施例	Q	PPG	耐溶剂性 溶剂 (%)	樹脂組成(重量%)		試験法 TAIC 開始時 終了時 時間 時間 時間 時間	成膜性
				PPG/C (%)	PPE (%)		
実施例37				5	0.59		ガラスクロス 50 ○
実施例38				10	0.81		ガラスクロス 50 ○
実施例39				18	0.47	90 10	ガラスクロス 50 ○
実施例40				29	0.49		ガラスクロス 50 ○
実施例41	H-	アリル 53	0.48				ガラスクロス 50 ○
実施例42				95	5	3	ガラスクロス 30 ○
実施例43				65	15	3	ガラスクロス 30 ○
実施例44				80	40	3	石英クロス 30 ○
実施例45				40	60	3	石英クロス 50 ○

表 12 塩化複合材料および複層体(1)

	塩化温度 (%)	鋼 筋 量 (kg/m ³)	耐 熱 性 増 加 外 部 電 圧 (kV)	耐 電 圧 (kV)	引 張 強 度 (kg/cm ²)	ハンドル熱性 (260°C × 120秒)	耐 引 き 性 (kg/cm ²)
実施例37	220	有	6.8	○	3.0	2.0×10 ⁻³	○
実施例38	200	有	3.0	○	3.0	2.0×10 ⁻³	○
実施例39	200	有	3.2	○	3.0	2.0×10 ⁻³	○
実施例40	200	無	2.1	○	3.0	2.5×10 ⁻³	○
実施例41	200	無	2.9	○	3.0	2.5×10 ⁻³	○
実施例42	200	有	6.4	○	2.8	2.0×10 ⁻³	○
実施例43	200	有	3.2	○	2.8	2.0×10 ⁻³	○
実施例44	200	有	2.1	○	2.9	2.5×10 ⁻³	○
実施例45	300	有	1.9	○	3.0	5.5×10 ⁻³	○

* ○……外観に変化は無かった。

— 96 —

実施例46～49
塩化複合材料

表13に示した組成にて樹脂組成物と基材の複合化を行った。実施例47～49はそれぞれ実施例17, 19, 22, 23と同じ塩化ポリフェニレンエーテル樹脂を用いた樹脂組成物で行った。複合化の方法は先の実施例17～15に述べた方法に従い、実施例46, 47では目付45g/m²のガラスクロスを用い、ポリフェニレンエーテル/トリクロロエチレン/200g/m²の糊液に所定量のTACおよび開始剤を添加して用いた。実施例48では目付45g/m²のガラスクロスを用い300g/m²の糊液を用いた。実施例49では目付205g/m²のガラスクロスを用い200g/m²の糊液を用いて含浸した。

いずれの塩化複合材料も成績性と耐候安定性は良好であった。

塩化複合材料および複層体

上で得た塩化複合材料を実施例37～45と同じ方法でフレス成形し複合させた。実施例46では糊

表 13 塩化複合材料および複層体(2)

	塩化温度 (%)	鋼 筋 量 (kg/m ³)	耐 熱 性 増 加 外 部 電 圧 (kV)	耐 電 圧 (kV)	引 張 強 度 (kg/cm ²)	ハンドル熱性 (260°C × 120秒)	耐 引 き 性 (kg/cm ²)
実施例46	240	無	3.1	○	1.0	0.45	○
実施例47	200	有	4.0	○	2.3	2.0×10 ⁻³	○
実施例48	200	有	2.7	○	2.8	2.5×10 ⁻³	○
実施例49	200	有	2.1	○	3.6	4.0×10 ⁻³	○

— 99 —

表 14 塩化複合材料および複層体(2)

	硬化温度 (℃)	糊 液 量 (kg) 增加 外 部 電 圧 (kV)	耐トリクロロエチレン性 (1kHz) (260°C × 120秒)	耐 電 率 (1kHz) (260°C × 120秒)	耐 引 き 性 (kg/cm ²)
実施例46	240	無	3.1	○	1.8
実施例47	200	有	4.0	○	1.7
実施例48	200	有	2.7	○	1.7
実施例49	200	有	2.1	○	1.7

* ○……外観に変化は無かった。

— 100 —

46 硬化複合材料与歯び層体(S)

文化性糧食上び植物

健化性糧食指上已量是

上で得た硬化性樹脂材料を実施例37～45と同じ方法でプレス成形し変化させた。圧力はすべて100 kg/cm²、時間は30分で行った。この際の温度と耐候性の有無、および物性を表10にまとめた。物性の測定法は実施例37～45と同じ方法に従った。いずれの実験例についても良好なトリクロエチレン性、誘電特性、ハンドル耐熱性、解離接着強度を示した。

(仮「示口」)
各台化の方法は次の実験結果に述べたやうに從い、実験例50、51では目付 105g／皿のがラスクロスを用い、ボリフェニレンエーテルノトリクロロエチレン—150g／1ℓ の溶被を用いて

いずれの悪化緩和材料も成膜性、耐候安定性
及び引張強度を有する。

$$= 10^2 =$$

卷之三

以上の実験例37-57で得た結果のうち、実験例37、48、49、52、56の5種類について、引張り強度、曲げ強度、および屈筋強度 ($X - Y$ 方向と $Z - Z$ 方向) を測定した。結果を表1にまとめた。

— 104 —

46 硬化複合材料与歯び層体(S)

変化温度 (%)	耐 熱 性 能 試験50	耐トリクロロエチレン性		電 離 子 量 増 加 率 (%)	電 離 子 量 外 観*	電 離 子 量 (1MHz)	電 離 子 量 (1MHz)	電 離 子 量 (260°C × 130%)	引 張 強 さ (kg/cm)	伸 長 率 性 能 試験50
		有	無							
実験部50	200	有	3.5	○	1.0	2.0×10 ⁻³	○	1.5		
実験部51	220	有	3.0	○	3.0	2.0×10 ⁻³	○	1.7		
実験部52	200	有	2.8	○	2.8	2.0×10 ⁻³	○	1.9		
実験部54	210	無	9.7	○	2.9	2.5×10 ⁻³	○	1.7		
実験部55	210	無	3.3	○	2.8	2.0×10 ⁻³	○	1.7		
実験部56	200	有	3.8	○	3.0	3.0×10 ⁻³	○	1.8		
実験部57	210	有	3.4	○	3.1	3.5×10 ⁻³	○	1.8		

外國に藝術化せんがつた。

$$= 103 =$$

表 17 棱鏡体の機械特性

	引張り強度 (kg/cm ²)	曲げ強度 (kg/cm ²)	総 膜 計 量 (-30~30°C)		総 膜 強 度 (30~200 °C)
			X-Y方向 (cm ² /cm°C)	Z 方 向 (cm ² /cm°C)	
実施例31	1500	4300	15×10 ⁻⁶	85×10 ⁻⁶	15×10 ⁻⁶
実施例43	1300	4000	15×10 ⁻⁶	75×10 ⁻⁶	15×10 ⁻⁶
実施例49	1750	4700	10×10 ⁻⁶	40×10 ⁻⁶	15×10 ⁻⁶
実施例52	1700	4500	15×10 ⁻⁶	70×10 ⁻⁶	15×10 ⁻⁶
実施例56	1250	4000	15×10 ⁻⁶	90×10 ⁻⁶	20×10 ⁻⁶

トおよびノマハドトアリアルシアヌレート中のアリル基の付加反応によって起きたため、エボキシ樹脂やポリイミド樹脂の様に縮合反応に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でゴイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特長もある。

本発明の第3である硬化性樹合材料の特長としては、本発明の第1で述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特長がそのままあてはまる。すなわち、その第1の特長は優れた成形性、表面の平滑性、べたつきの無い取り扱い性の良さであり、第2に貯蔵安定性があり、第3に優れたレンジング性であり、第4に優れた成形性である。

本発明の第4である硬化性樹合材料の特長としては、本発明の第2で述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特長がそのままあてはまる。すなわち、その第1の特長は優れた耐薬品性であり、第2の特長は優れた導電特性であり、第3に均一でゴイドのない成形品が得られるという点であり、第4にハンダ耐熱性、導電強度、寸法安定性が挙げられる。これらに加えて、本発明の組合体は金属箔との接着性にも優れていた。

以上述べてきた本発明の特長はいずれも、本発明が低誘電率プリント基板材料として有利に使用できることを示している。特に、成形性、成形性、2方向の寸法安定性に優れるので、フレキシブル基板、射出成形による三次元プリント基板、片面または両面鋼強張基板、多層基板用プリフレグ等ある。これに加えて、本発明の硬化組合材料は

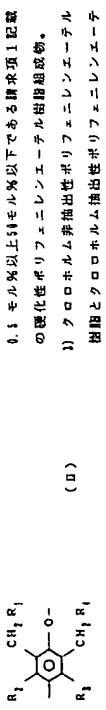
(発明の作用および効果)

本発明の第1である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特長をまとめると、まず第1にキヤステイング法による成形性に優れている点である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)などの通常広く用いられているポリフェニレンエーテルでは、溶媒成形性がほとんどないために、トリアルリソシアヌレートおよびノマハドトリアルシアヌレートと混合しても強度のある表面の平滑なフィルムを得ることはできない。これに対し本発明に用いられるアリル基およびノマハドプロパルギル基で処理されたポリフェニレンエーテルでは、それ自体の成形性が極めて優れているために本発明の樹脂組成物に用いても強度、表面性に優れたフィルムを得ることができた。しかも表面のべたつきが無く取り扱い性にも優っていた。次に第2の特長は貯蔵安定性に優れる点であり、相違またはフィルム状でゲル化することなく室温にて3ヶ月間保存可能であった。第3の特長は、ガラス転移温度が低く活動性に優

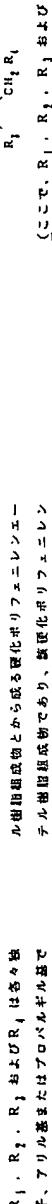
れため、熱成形が行いやすい点にある。これはトリアルリソシアヌレートおよびノマハドトリアルシアヌレートが可塑剤としての効果を發揮するために、組成を適度に選ぶことによって80~160 °Cという低いガラス転移温度が実現できた。

本発明の第2である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特長は、第1に耐薬品性に優れる点である。これはトリアルリソシアヌレートおよびノマハドトリアルシアヌレートの効果と、ポリフェニレンエーテルの導電性の両方の効果によるものであり、両者のうちどちらか一方の効果が欠けるとトリクロロエチレン中の蒸氣により著しい溶解や外観の変化が認められた。第2の特長はポリフェニレンエーテルの優れた導電特性(低誘電率、低誘電正性)が組合せないことがである。また、本発明における硬化反応は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂中のアリル基やアロカルギル基および、トリアルリソシアヌレ

特許出願人　旭化成工業株式会社
代理人　井口士　野崎誠也



(式中、mは1または2の整数であり、J'は一
般式



(ここで、R₁・R₂・R₃およびR₄は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であります。R₁～R₄の少なくとも1つは水素以外であります。) かつてR₁～R₄は同一でも異なっていてもよい。

で差別される単位を含むポリフェニレンエーテルであり、mが1のときQ'は水素原子を表わし、mが2のときQ'は分子中に2個のフェノール性水酸基を持つ、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に置換不能基を有する2官能性フェノール化合物の既基Qおよび/または、アリル基および/またはプロパルギル基で置換されたQを表わし、Q'を結合した2つのポリフェニレンエーテル基は同じでも異なっていてもよい。

⑤) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基および/またはプロパルギル基の平均面積が

0.1 モル%以上5モル%以下である請求項1記載の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物。

1) クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂成物どちらが成る硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物と違い、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物はプロパルギル基であります。

(ここで、R₁・R₂・R₃およびR₄は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であります。R₁～R₄の少なくとも1つは水素以外であります。) かつてR₁～R₄は同一でも異なっていてもよい。

で差別される単位を含むポリフェニレンエーテルであり、mが1のときQ'は水素原子を表わし、mが2のときQ'は分子中に2個のフェノール性水酸基を持つ、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に置換不能基を有する2官能性フェノール化合物の既基Qおよび/または、アリル基および/またはプロパルギル基で置換されたQを表わし、Q'を結合した2つのポリフェニレンエーテル基は同じでも異なっていてもよい。

⑥) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基および/またはプロパルギル基の平均面積が

0.15 ≤ $\frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100} \times 100 \leq 40$

(ここで、(1)・(2)・(3)・(4)および

⑦) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物が次の不等式を満たす。

0.05 ≤ $\frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100} \times 100 \leq 40$

(ここで、R₁～R₄は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であります。R₁～R₄の少なくとも1つは水素以外であります。)

⑧) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物が、(1)成分が1～41質量%、(2)成分が2～40質量%であることを特徴とする硬化性複合材料。

(1) トリアルキシシアヌレートおよび/またはトリアルキシシアヌレートとを含有しており、

(1)と(2)との和を基準として(1)成分が1～41質量%、(2)成分が2～40質量%であることを特徴とする硬化性複合材料。

Q'—J'—H]

アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数

0.05 ≤ $\frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100} \times 100 \leq 40$

(ここで、R₁・R₂・R₃およびR₄は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であります。R₁～R₄の少なくとも1つは水素以外であります。)

(5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③および④に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビーカー面積を表わす。) かつてR₁～R₄は同一でも異なっていてもよい。

⑨) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物とあらわされる硬化性複合材料と金属箔とから成る複合体であって、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物がクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂成物がクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂成物とから成っており、かつてR₁～R₄は同一でも異なっていてもよい。

⑩) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物と

アリルシシアヌレートおよび/またはトリアルキシシアヌレートとを含有して生成し、かつてR₁～R₄は同一でも異なっていてもよい。

⑪) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物が0.1 モル%以上5モル%以下である請求項1記載の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物。

1) クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂成物どちらが成る硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物と違い、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物はプロパルギル基であります。

(ここで、R₁・R₂・R₃およびR₄は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であります。R₁～R₄の少なくとも1つは水素以外であります。) かつてR₁～R₄は同一でも異なっていてもよい。

で差別される単位を含むポリフェニレンエーテルであり、mが1のときQ'は水素原子を表わし、mが2のときQ'は分子中に2個のフェノール性水酸基を持つ、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に置換不能基を有する2官能性フェノール化合物の既基Qおよび/または、アリル基および/またはプロパルギル基で置換されたQを表わし、Q'を結合した2つのポリフェニレンエーテル基は同じでも異なっていてもよい。

⑫) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基および/またはプロパルギル基の平均面積が

0.15 ≤ $\frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100} \times 100 \leq 40$

(ここで、(1)・(2)・(3)・(4)および

⑬) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物が次の不等式を満たす。

0.05 ≤ $\frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100} \times 100 \leq 40$

(ここで、R₁～R₄は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であります。R₁～R₄の少なくとも1つは水素以外であります。)

⑭) トリアルキシシアヌレートおよび/またはトリアルキシシアヌレートとを含有して生成し、かつてR₁～R₄は同一でも異なっていてもよい。

⑮) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物とあらわされる硬化性複合材料と金属箔とから成る複合体であって、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物がクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂成物がクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂成物とから成っており、かつてR₁～R₄は同一でも異なっていてもよい。

⑯) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物とアリルシシアヌレートおよび/またはトリアルキシシアヌレートとを含有して生成し、かつてR₁～R₄は同一でも異なっていてもよい。

⑰) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂成物と

アリルシシアヌレートおよび/またはトリアルキシシアヌレートとを含有して生成し、かつてR₁～R₄は同一でも異なっていてもよい。

⑱) トリアルキシシアヌレートおよび/またはトリアルキシシアヌレートとを含有しており、

(1)と(2)との和を基準として(1)成分が1～41質量%、(2)成分が2～40質量%であることを特徴とする硬化性複合材料。

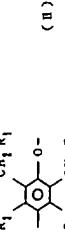
Q'—J'—H]

アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数

0.05 ≤ $\frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100} \times 100 \leq 40$

(ここで、R₁・R₂・R₃およびR₄は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であります。R₁～R₄の少なくとも1つは水素以外であります。)

ア(6)に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビー
クの面積を改めます。】

かつて前回は全クロホルムにより11℃で1時間
によって得られるクロロサルム抽出物
をヒドリフィニレンエーテル樹脂成物の量が改
めて10%以上と定量%以下であり、かつてク
ロロサルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂
は次の一式(II)で表わされる事並および、
トリアリルイソアヌレートおよび/またはトリ
アリルシアヌレートを含むことを特徴とする結晶
式。

(II)

(ここで、R₁・R₂・R₃およびR₄は各々主
に水素原子、アリル基またはプロペルギル基で
あり、R₁～R₄の少なくとも1つは水素以外で
あり、かつR₁～R₄は同一でも異なっていても
よい。)】